

Photocurable epoxy compositions containing group Va onium salts

Publication number: JP50158698 (A)

Publication date: 1975-12-22

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: C07D213/04; C07D213/20; C07F9/54; C07F9/68; C07F9/90; C08F236/16; C08G59/00; C08G59/68; C08G65/10; C08G85/00; C08J5/24; C08K5/17; C08K5/50; C08K5/55; C08L61/00; C08L61/06; C08L63/00; C09D163/00; G03F7/029; G03F7/031; G03F7/038; C07D213/00; C07F9/00; C08F236/00; C08G59/00; C08G65/00; C08G85/00; C08J5/24; C08K5/00; C08L61/00; C08L63/00; C09D163/00; G03F7/029; G03F7/031; G03F7/038; (IPC1-7): B29D3/02; C08G59/68; C08J5/24; C09D3/58; C09D5/00; G03F7/02

- European: C07F9/68; C07F9/90B; C08G59/68; C08G65/10P; C08G85/00; C08L61/00; C08L61/06; G03F7/029; C07C149/46; C07C149/46; C08F236/16^{IDT}

Application number: JP19750052112 19750501

Priority number(s): US19740466378 19740502

Also published as:

JP52014279 (B)
JP887188 (C)
US4069055 (A)
GB1512981 (A)
GB1512982 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 50158698 (A)

Abstract of corresponding document: **US 4069055 (A)**

Cationic polymerization of epoxy resin such as epoxy monomers or prepolymers, can be achieved by use of certain radiation sensitive aromatic onium salts of Group Va elements. Curable compositions are provided which can be used as sealants, coating compounds, encapsulants, etc.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

公開特許公報



(2,000円)

特許願 (特許法第38条ただし書) (C)

昭和 年 月 日

特許庁長官 齋藤英雄殿 50.5.1

1. 発明の名称

コウカセイ ソセイブ センソウホウ
硬化性組成物とその製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発明者
住 所 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、エルノラ、
カールトン・ロード、アール・デイ・1
(番地なし)
氏 名 ジェームス・ヴィンセント・クリベロ

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、
スケネクタディ、リバーロード、1番
名 称 セネラル・エレクトリック・カンパニー
代表者 アントン・ジェー・ウイリイ
国 籍 アメリカ合衆国

5. 代理人

住 所 107 東京都港区赤坂1丁目11番41号
第1興和ビル 電話(582) 0371

氏 名 (7630) 生 沼 徳

6. 添附書類の目録

- | | |
|------------------|---------|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 優先権証明書及びその訳文 | 各1通(追完) |
| (3) 委任状及びその訳文 | 各1通 |
| (4) 願書副本 | 1通 |
| (5) 出願審査請求書 | 1通 |

特許
50.5.1

①特開昭 50-158698

④公開日 昭50.(1975) 12.22

②特願昭 50-52112

②出願日 昭50.(1975) 5.1

審査請求 有 (全11頁)

庁内整理番号 6737 48

7311 45 6660 48

6537 45

6683 37

②日本分類

26(5)K21

26(5)A21

25(5)J12

24(3)B813

24(3)D62

⑤Int.Cl²

C08G 59/68H

B29D 3/02

C08J 5/24

C09D 3/58

C09D 5/00

G03F 7/02

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (A) 高分子量状態に重合可能なエポキシ樹脂と、(B) 放射エネルギーの照射によるルイス酸触媒の放出によつて上記成分(A)を硬化させることのできる有効量の第Ⅴa族元素の感放射線性芳香族オニウム塩とを含む硬化性組成物。

2. 上記第1項の組成物を含む印刷インク。

3. (1) エポキシ樹脂と、放射線エネルギーを受けてルイス酸触媒を放出することにより混合物を硬化させることのできる有効量の第Ⅴa族元素の感放射線性芳香族オニウム塩との混合物を形成し、そして

(2) 上記の混合物に放射線エネルギーを照射して有機物質を硬化させることを含むエポキシ樹脂のカチオン重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は放射エネルギーの照射によつて硬

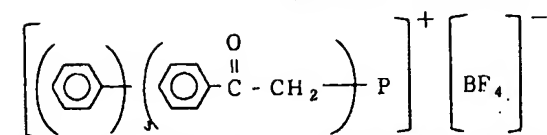
化させることのできるエポキシ樹脂組成物に関する。

エポキシ樹脂は高性能材料を必要とする多くの用途に一般的に用いられている。エポキシ樹脂の硬化は普通この樹脂中に活性アミン含有化合物又は無水カルボン酸を混入することに基づき二液系によつて行なうことができる。これらの系は各成分の完全な混合を必要とする上、硬化時間が数時間に及ぶこともある。

エポキシ樹脂を「一液系」として硬化させることのできる別の触媒はルイス酸触媒を三フッ化ホウ素-モノエチルアミンのようなアミン錯化合物の形で用いることに基いている。ルイス酸が加熱時に放出され、硬化は1〜8時間で起りそして所要温度は160℃又はそれ以上になることもある。この結果、これらの一液系エポキシ組成物は鋭敏な電子部品のような感熱性の装置の被覆には用いることができない。また沸点の低いエポキシモノマーも硬化中において生じる蒸発による損失のため使用できない。

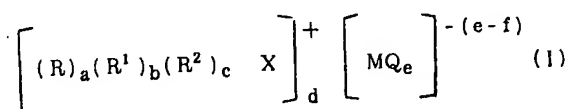
シュレジンガー (Schlesinger) の米国特許第3,703,296号において示されているように、ある種の感光性芳香族ジアゾニウム塩を用いてエポキシ樹脂を硬化させることができる。これらの芳香族ジアゾニウム塩はその光分解によつてルイス酸触媒を「その場で」放出することができ、この触媒はエポキシ樹脂の迅速な重合を開始させることができる。しかし、これらの一液系エポキシ樹脂混合物は速硬化性の組成物を形成するが、一方ではこれらの混合物を暗所に保存する間の硬化をできるだけ減少させるために安定剤を使用することが必要である。そしてこれらの措置をとつても、混合物は光が存在しないときでさえゲル化することがある。さらに、UV-硬化中にはヒ素が放出されて塗膜に欠陥を生じさせる。ジアゾニウム塩は一般に熱的に不安定であつて、無制限に分解するおそれがあるためにこれらの物質の使用には危険が伴う。

本発明は第Ⅴa族元素の感放射線性芳香族オニウム塩、たとえば



をエポキシ樹脂中に混入して保存期間中の周囲温度での硬化を減少させるための安定剤を必要とせず、そして芳香族ジアゾニウム塩組成物に伴なり前記の全ての欠点を有しない一液系の放射線硬化性組成物を形成できるという発見に基いている。

本発明の硬化性組成物中に使用することのできる第Ⅴa族元素の芳香族オニウム塩としては次式のオニウム化合物が含まれる：



上記式中、Rは炭素環式基および複素環式基から選ばれた1個の芳香族有機基、R¹はアルキル、アルコキシ、シクロアルキル基およびそれらの置換誘導体から選ばれた1個の脂肪族有機基、R²は下記Xと共に芳香族複素環又は縮合環構造を形成する多価有機基、XはN、P、As、Sb、およびBi

から選ばれた第Ⅴa族の元素、Mは金属又は半金属、Qはハロゲンのラジカル、aは0~4の整数、bは0~2の整数、cは0~2の整数であり、a+b+cの合計は4即ちXの原子価に等しく、

$$d = e - f,$$

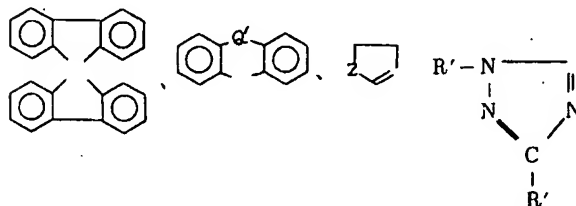
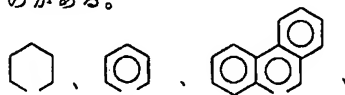
f = Mの原子価(2~7の整数)、そして

$$e \text{ (8以下の値の整数)} > f$$

である。

Rに含まれる基としては、たとえばフェニル、トリル、ナフチル、アントリルのようなC_(6~13)の芳香族炭化水素基および1~4個迄の1個の基例えばC_(1~8)アルコキシ、C_(1~8)アルキル、ニトロ基、塩素、水酸基等によつて置換された上記炭化水素基；フェニルアシル等のようなアリールアシル基；フェニルエチルのようなアリールアルキル基；ピリジン、フルフリル等のような芳香族複素環基がある。R¹基としては、C_(1~8)アルキル基、C_(3~8)シクロアルキル基、ハロゲン化アルキルたとえばクロロエチルのような置換アルキル基；OCH₂C₆H₅およびOCH₃のようなアル

コキシ基；-C₂H₄OCH₃のようなアルコキシアルキル基、-CH₂COOC₂H₅のようなアルキルアシル基；-CH₂COCH₃等のようなケトアルキル基がある。R²に含まれる基としては、たとえば次のものがある。



上記式中、Q'はO、CH₂、N、RおよびSから選

ばれ；Zは-O-、-S-、および-N-から選ばれ；そしてR'は水素および炭化水素から選ばれた1個の基である。MQ_e^{-(e-f)}の錯陰イオンとしては、たとえばBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、SnCl₆⁻、SbCl₆⁻、BiCl₅⁻

5

10

15

20

5

10

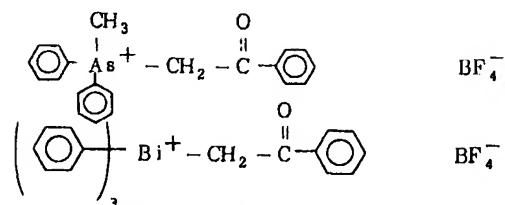
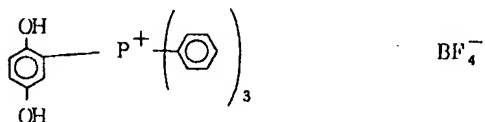
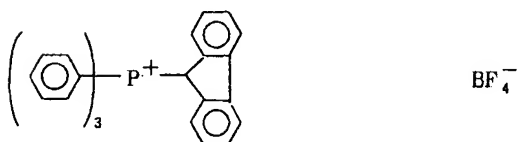
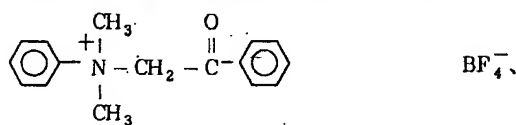
15

20

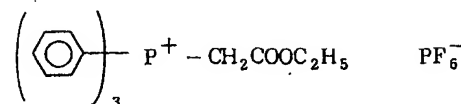
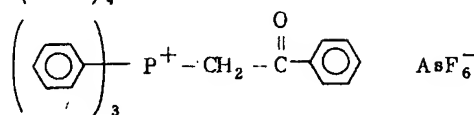
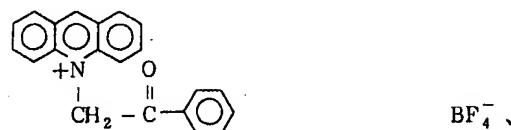
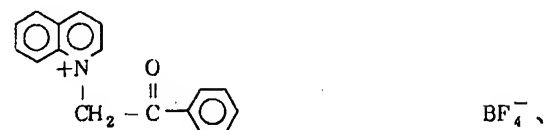
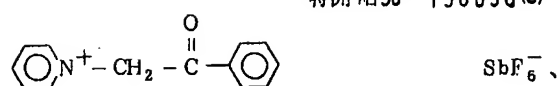
等があり、Mはさらに具体的にはSb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、V、Cr、Mn、Co、等のような遷移金属、希土類元素たとえばCe、Pr、Nd等のランタニド系元素、Th、Pa、U、Np等のようなアクチニド系元素、またはB、P、As等のような半金属類である。

本発明によれば(A)エポキシモノマー、エポキシプレポリマー、オキシラン含有有機ポリマーおよびこれらの混合物から選択された、高分子量状態への重合が可能なエポキシ樹脂、および(B)放射線エネルギーの照射時にルイス酸触媒を放出することによつて上記(A)を硬化させることのできる第Ⅴa族元素の感放射線性の芳香族オニウム塩の有効量を含む硬化性エポキシ組成物が提供される。

式(1)によつて示される第Ⅴa族元素のオニウム塩としてはたとえば次のものがある。



式(1)の第Ⅴa族元素のオニウム塩は広く知られている。これらの化合物の中の幾つかは「有機化学の方法」(Methoden der Organischen Chemie.) 11/12(1958年)、591~640 pで



ジェイ・ゲールデーラ(J. Goerdeler)によつて、また同誌12/1(1963年)、79~112 pでケイ・サッセ(K. Sasse)によつて示された方法でつくりことができる。

本発明の硬化性組成物の記載に関して使用される「エポキシ樹脂」という用語は、一つ又はそれ以上のエポキシ官能基を含有するあらゆるモノマー、ダイマー、あるいはオリゴマー、又はポリマーとしてのエポキシ物質を含む。たとえばビスフェノールA(4,4'-イソプロピリデンジフェノール)とエピクロルヒドリンとの反応、又は低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂(ノボラック樹脂)とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られる樹脂を、単独で又は反応性希釈剤としてのエポキシ含有化合物と共に使用することができる。フェニルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンジオキシド、二酸化リモネン、1,2-シクロヘキセンジオキシド、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、スチレンオキシド、アリルグリシジルエーテル等のような

希釈剤を粘度調整剤として加えてもよい。

さらに、これらの化合物の範囲については、末端あるいは側鎖中のエポキシ基を含有するポリマー物質を包含するように拡大できる。これらの化合物の例としては、モノマーの一方としてグリシジルアクリレートまたはメタクリレートを含有するビニルコポリマーがある。上記の触媒を用いることによつて硬化するその他の種類のエポキシ含有ポリマーはエポキシ-シロキサン樹脂、エポキシ-ポリウレタンおよびエポキシ-ポリエステルである。このようなポリマーは通常それらの鎖端にエポキシ官能基を有している。エポキシ-シロキサン樹脂とその製法は米国化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.) 81 (1959年) 632~5 p に、イー・ピー・ブリュードマン (E. P. Pluedmann) およびジィ・ファンガー (G. Fanger) によつてより具体的に示されている。この文献に記載されているように、エポキシ樹脂はまた米国特許第 2,935,488、3,235,620、3,369,055、3,739,653、3,398,211、

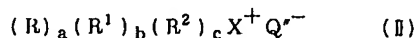
3,403,199、3,563,850、3,567,797、3,677,995号等にて示されているようにして、アミン、カルボン酸、チオール、フェノール、アルコール等との反応によるような多くの一般的な方法によつて改質することができる。本発明に使用することのできるさらに別のエポキシ樹脂の例は「ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」(ニューヨーク、インターサイエンス出版社発行) Vol. 6 (1967年) 209~271 p 中に示されている。

本発明の硬化性組成物は以下エポキシモノマー、エポキシプレポリマー、エポキシポリマー又はそれらの混合物を意味するエポキシ樹脂を有効量の第Ⅴa族元素のオニウム塩即ち「オニウム塩」と混合することによつてつくることができる。得られる硬化性組成物は25℃での粘度が1センチポアズないし100,000センチポアズのワニス

粘着状態に硬化させることができる。

オニウム塩とエポキシ樹脂との相溶性に応じて、第Ⅴa族オニウム塩をニトロメタン、アセトニトリル等のような有機溶媒と共にその混入に先立つて溶解あるいは分散させることができる。エポキシ樹脂が固体の場合には、樹脂を乾式粉碎、熔融混合してオニウム塩を混入させることによつてオニウム塩の混入を行なうことができる。

オニウム塩は必要によつてはエポキシ樹脂の存在下において(その場で)生成させることもできることが発見された。たとえば次式のオニウム塩:



(式中、R、R¹、R²、X、a、b、およびcは前記定義の通りであり、そしてQ⁻はCl⁻、Br⁻、I⁻、F⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻等のような陰イオンである)を、次式のルイス酸塩:



(式中、M'はNa⁺、K⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺、Fe⁺⁺、Ni⁺⁺、Zn⁺⁺、Co⁺⁺等のような金属陽イオンおよびアンモニウム、ピリジニウム等のような有機陽イオンであり、そして[MQ]は式(I)中で定義した通りである)と別々に又は同時にエポキシ樹脂中に導入することができる。

オニウム塩のエポキシ樹脂に対する比はこの塩が活性化されない限り実質的に不活性状態にあるので広い範囲で変えられることが経験上知られている。オニウム塩を硬化性組成物の重量を基準として0.1~15重量%の割合いで用いると効果的な結果が得られる。しかし、エポキシ樹脂の性質、照射の強さおよび所要硬化時間等のような因子にしたがつてこれよりも量を増減させることもできる。

硬化性組成物中においては無機充填剤、染料、顔料、エキステンダ、粘度調整剤、処理助剤、UV吸収剤等のような不活性成分をエポキシ樹脂100部に対して充填剤100部迄の量で含有していてもよい。この硬化性組成物は金属、ゴム、プ

10

11

20

5

10

15

20

ラスチック、造形品またはフィルム、紙、木材、ガラス布、コンクリート、セラミック等のような基板に対して塗布することができる。

本発明の硬化性組成物を使用することのできる幾つかの用途としては、たとえば保護、装飾および絶縁コーティング、注封配合物、印刷インク、シール材、接着剤、フォトリソ、電線絶縁物、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ、印刷用プレート等がある。

硬化性組成物はオニウム塩を活性化してルイス酸触媒を放出させることによつて硬化させることができる。オニウム塩の活性化は組成物を150~250℃の範囲の温度で加熱することによつて行なうことができる。硬化は硬化性組成物を電子ビーム又は紫外線のような放射エネルギーにあてることによつて好ましく行なわれる。電子ビーム硬化は加速器電圧を約100~1000 kVとして行なうことができる。組成物の硬化は波長が1849 Å~4000 Åで強度が少なくとも5000~80000 μW/cm²のUV照射を用いることによつて

好ましく行なわれる。このような放射エネルギーの発生に用いられるランプ装置は、ないし50箇の放電灯のような紫外線ランプで形成することができ、たとえばキセノン、ハロゲン化金属、金属アーク灯たとえば動作圧力が数mmないし約10気圧の低圧、中圧又は高圧水銀蒸気放電灯を用いることができる。ランプは約1849 Å~4000 Å、好ましくは2400 Å~4000 Åの波長を通すことのできる外被を有する。このランプ外被はスペクトロシル(Spectrocil)のような石英、又はパイレックス(Pyrex)からなるものでよい。紫外線照射を与えるために用いることのできる一般的なランプは、たとえばGE-H3T7アーク灯およびハノビア(Hanovia)450 Wアーク灯のような中圧水銀アーク等である。硬化はそれらの中の幾つかが又は全てが不活性雰囲気中で動作することのできる種々のランプを組合せて行なつてもよい。UVランプを使う場合には基板上での照射線束は、有機樹脂の硬化が1~20秒内に行なわれ、そしてたとえば毎分100~600フィート

の速度で巻取られるエポキシコーティングを施したステンレス鋼ストリップを硬化させる際に硬化が連続的に行なわれるために、少なくとも0.01 W/平方インチである。ストリップは変圧器の積層鉄心等として用いるために所定の巾に切られる。熱と光とを組合せて使用して反応性組成物を硬化させることができる。このように熱と光とを組合せると全硬化時間を減少させることができる。

本発明が当業者によつて充分に実施できるように以下の例を示す。これらの例は説明のためのものであつて本発明を限定するものではない。部は全て重量部である。

例 /

トリフェニルホスフィンと臭化フェナシルとのアセトン水溶液中の等モル混合物を、粗製臭化トリフェニルフェナシルホスホニウムが分離する迄攪拌した。粗生成物を戸過によつて分離し乾燥させた。

上記粗製臭化芳香族ホスホニウムとテトラフ

ルオロホウ酸ナトリウムとのほぼ等モル量の水性混合物を攪拌した。フルオロホウ酸塩は対応する臭化物よりも相当に溶解度が低いのでトリフェニルフェナシルフルオロホウ酸塩が迅速に分離した。トリフェニルフェナシルフルオロホウ酸塩(m.p. 245~248℃)が定量的な収率で得られた。

上記のトリフェニルフェナシルフルオロホウ酸塩3重量部を、ビスフェノール-Aのジグリシジルエーテルと4-ビニルシクロヘキセンジオキシドとの60:40の混合物中に混入することにより硬化性組成物を調製した。この混合物の一部を透明な容器中で長い保存時間にわたつて通常の星光条件下で放置した。混合物の粘度には変化が認められなかつた。

硬化性組成物の一部を厚さ0.1ミルのフィルムとして鋼製ストリップに塗布した。塗布処理した鋼の表面を6インチの距離からH3T7ランプで30秒間、紫外線照射した。透明で不粘着性のフィルムが形成されこのフィルムには気泡その

1

1

2

5

10

15

20

他の欠陥は見られなかつた。

上記のようにして処理したストリップを次いで10℃炭化水素油に48時間、120℃で浸漬して、ASTM規格1970年度版、第17部(11月)の322頁に示されているIFTテストASTM D 971-50「油の水に対する界面張力」にしたがつてその加水分解安定性を求めた。油の最初の指示値は約39.0ダイン/cmであつた。試験後、油は界面張力値37を示した。規格に合格するために必要な最低値は30である。

例 2

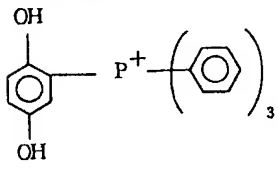
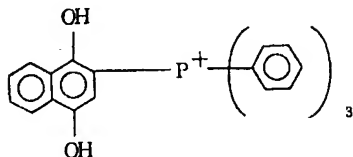
トリフェニルフェナシルテトラフルオロホウ酸塩の代りに、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩を用いて例1と同様な混合物をつくつた。エポキシ樹脂は3分間で硬化してガラス基板上で不粘着状態となることが判明した。

例 3

例1のエポキシ樹脂混合物および以下の表に示す種々のホスホニウム塩を用いてさらに別の硬

化性組成物を調製した。下記表中において、陽イオンは有機部分、陰イオンはルイス酸の部分であつてm.p.は結晶性オニウム塩についての融点であり、そして「硬化時間」とは流動性の組成物を不粘着性のかたい状態に転化させるのに必要な時間のことである。

	陽イオン	陰イオン	m.p.(℃)	硬化時間(分)
I	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+$	BF_4^-	350	9
II	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_3$	BF_4^-	125 - 127	10
III	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	SbF_6^-	149 - 152	1
IV	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	AsF_6^-	194 - 197	1
V	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	PF_6^-	203 - 206	1
VI	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	BF_4^-	297 - 302	5
VII	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	TiF_6^{--}	220 - 226	10

	陽イオン	陰イオン	m. p. (°C)	硬化時間 (分)
VIII		BF_4^-	260	1.5
IX		BF_4^-	258 - 263	/

例 4

チッ素を充填させた乾燥箱中で次の反応を行なった。5.0 g (0.02/モル) のジフェニルメチルアルシンに対して、25 ml のアセトン中における 4.17 g (0.02/モル) の臭化フェナシルを加えた。得られた淡黄色の溶液を室温で6時間攪拌すると、この間に白色結晶性の臭化ジフェニルメチルフェナシルアルソニウムが沈殿した。生成物を浮取し、水およびアセトンで水洗した後、8.3 g (91.5%) の生成物が得られた。

上記臭化物を 50 ml の加熱された蒸留水中に溶解しそして 2.1 g の NaBF_4 を加えた。フルオロホウ酸塩の白色沈殿物が多量に生成され、これを浮過して分離し水で洗浄して臭化ナトリウムを除いた。分析結果：計算値； $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{AsOBF}_4 = \text{C} (56.0\%)$ 、 $\text{H} (4.4\%)$ 、実収値； $\text{C} (56.1\%)$ 、 $\text{H} (4.5\%)$ 。

フルオロホウ酸アルソニウム3部をダウ (Dow) ノボラック-エポキシ DEN 43/ および4-ビニルシクロヘキセンジオキシドの 70:30 の混

合物 97 部と混合した。感光性を付与された混合物をガラス板上に2ミルのフィルムが形成されるようにナイフで塗布した。このフィルムを1.5分間照射すると爪で傷を付けることができない硬い透明なフィルムが得られた。

例 5

臭化フェナシルを、これと等モル量のピリジンを含む攪拌されているフラスコに対して徐々に加えることにより、臭化N-フェナシルピリジニウムをつくつた。この僅かに発熱する反応につづいて固体の臭化N-フェナシルピリジニウムが沈殿した。次いでこの塩を浮取して無水エーテルで十分に洗浄した。

0.025 モルの上記ピリジニウム塩を 100 ml の水中に溶解することにより活性を有する光反応触媒を調製した。次いで、このピリジニウム塩の各部分に対して、0.03 モルの NaBF_4 、 KAsF_6 、 NaSbF_6 および KPF_6 を加えた。全ての場合について白色塩が溶液から沈殿した。

これらの塩を蒸留水で洗い次いで真空中で一

特許 5

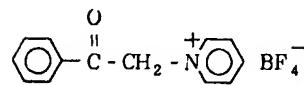
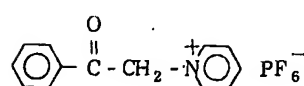
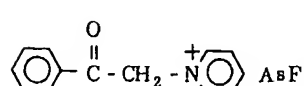
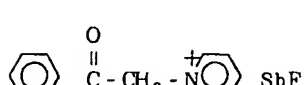
1

1

2

晩、60℃で乾燥させた。

下記の表に各塩の融点と4-ビニルシクロヘキセンジオキシド中に3%の各塩を含む混合物についての硬化の比較検討の結果とを示す。混合物は6インチの距離でGE・H3T7ランプを用いて不粘着状態に硬化させた。

塩	m. p. (°C)	不粘着硬化 時間 (分)
	173 - 175	1.5
	197 - 203	0.3
	202 - 205	0.3
	166 - 174	1.0

された耐溶剤性の厚さ2ミルのフィルムが30秒間で得られた。

例 8

100 mlの無水エタノール中に溶解された24.6 g (0.2 モル) の2,6-ルチジン-N-オキシドに対して、18.35 g (0.1 モル) のフルオロホウ酸48%水溶液を加えた。非常に淡い黄色の結晶沈殿物が添加によつて生成され、30分放置した後、これを浮取してジエチルエーテルで十分に洗浄した。エタノールから再結晶させて純粋な塩が得られた。

500 mlのフラスコに対して、64.3 ml (1.19 モル) のニトロメタン中における26.5 g (0.0793 モル) の上記アミノオキシド酸塩を加えた。この溶液を15.6 g (0.159 モル) の1,2-エポキシシクロヘキサンを滴下しながら30~40℃で攪拌した。1時間攪拌してから、反応混合物を室温に冷却して500 mlのジエチルエーテル中に注入した。白色結晶生成物を浮取してエーテルで完全に洗浄した。無水エタノールか

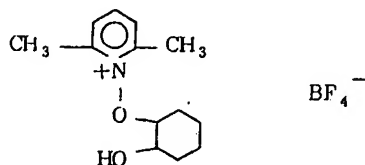
例 6

エポキシ当量206のエポキシノボラック60%および4-ビニルシクロヘキセンジオキシド40%からなる混合物97部ならびにフルオロホウ酸N-フェナシルアクリジニウム3部からなる硬化性組成物を調製した。この混合物を使用して6×6インチに切つて重ね合せた二枚の正方形のガラス繊維布片を含浸した。得られたラミネートをGE・H3T7ランプを用いて硬化させた。硬化時間は各側についての照射が1分間であつた。一体的に結合された完全に乾燥したかたいラミネートが得られた。このラミネートを用いて回路板をつくることができた。

例 7

95%の二酸化リモネンに対して2.7%の臭化フェナシルピリジニウムと2.1%のヘキサフルオロ砒酸ナトリウムとを加えた。この混合物をボールミルで8時間混練して完全に混合した。次いで不溶性の塩を浮去し残つたエポキシ溶液の感光性を試験した。例1の方法によつて、硬化

ら再結晶させたと、m. p. 122~126℃の生成物が81%の収率で得られた。製造方法およびC₁₃H₂₀NO₂BF₄としての元素分析の結果〔計算値；C (50.5%)、H (6.47%)、N (4.53%)、実収値；C (50.7%)、H (6.51%)、N (4.50%)〕によれば、この生成物は次式を有する化合物であつた。



2%の4-ビニルシクロヘキセンジオキシド中に溶解した10部のエポキシ化ブタジエン樹脂に対して、0.2部の上記の塩を加えた。これらの反応体を十分に攪拌した後、混合物を1ミル厚さのコーティングとして厚さ1/16インチのガラス板に塗布した。別のガラス板を前記のガラス板の上において、この組合せ体を3インチの距離

から200W/平方インチの強度のGE・H3T7 中
圧水銀アーク灯で照射した。 全照射時間は1分
間であつた。 ガラスラミネートが得られた。

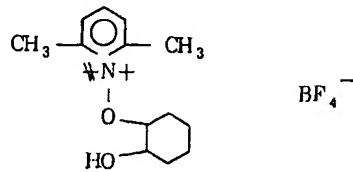
得られたラミネートの性質に基いて、当業者
にはこれと同様な方法を用いて自動車の風防安全
ガラスの製作が可能であることが理解されよう。

例 9

幾つかのオニウム塩とそれらの融点を以下の
表に示す。 これらの塩はチツ素含有芳香族塩基
をハロゲン化フェナシル又はα-プロモトルエン
でアルキル化し、次いで水中で適当な無機塩と陰
イオン交換させることによつて誘導された。 ま
た例1の方法にしたがつて、3重量%のオニウム
塩を含む4-ビニルシクロヘキセンジオキシドの
混合物からなる厚さ2ミルのフィルムについての
硬化時間が示されている。

	陽イオン	陰イオン	融点(℃)	硬化時間(秒)
I		BF_4^-	165 - 169	120
II		BF_4^-	160 - 167	120
III		BF_4^-	209 - 219	20
IV		BF_4^-	128 - 132	30
V		BF_4^-	212 - 217	60
VI		BF_4^-	122 - 126	20

例 10



上記式のフルオロホウ酸O-(2-オキシシクロヘキシル)-2,6-ルチジニウム-N-オキシド3部を粉碎して微粉末とし、97部のライヒホルドエポターフ(Reichhold Epotuf)^(R) 37-834粉末コーティング樹脂と共に30分間転動させることにより充分に混合した。次いでこの粉末を3×6インチの鋼板に対して静電方式によつてGE・MA 171型スプレーガンで噴霧して厚さ約2ミルのコーティングを形成した。次いで、パネルを短時間150℃に加熱して粉末を融解し、熱つけられている間に3インチの距離からGE・H3T7の中圧水銀アーク灯で照射した。15秒間照射した後で硬化した試料が得られた。

ングし、3インチの距離のところから、200W/平方インチの強度で動作するGE・H3T7水銀アーク灯で10秒間照射したところ、硬い硬化コーティングが生成された。

例 13

エポキシ当量172~178のノボラックエポキシ樹脂67重量%、4-ビニルシクロヘキセンジオキシド33重量%および界面活性剤0.5重量%からなる混合物に対して、充分な量のヘキサフルオロ砒酸N-フェナシルピリジニウムを加えて、1%濃度のアンモニウム塩を含む硬化性組成物を生成した。3×6インチの鋼板に対して厚さ0.1ミルのフィルムとしてコーティングを施し4インチの距離でGE・H3T7中圧水銀アーク灯によつて20秒硬化させた。次いでパネルを5時間、室温下で塩化メチレン中に漬けた。また別のパネルを4時間アセトン中に浸漬した。全ての場合において、これらの薬品によつてコーティングが侵かされるような外見上の徴候は認められなかった。パネルを1時間、160℃で焼成し、

例 11

80部のビスフェノールAジグリシジルエーテルと18部の4-ビニルシクロヘキセンジオキシド中における2部のヘキサフルオロ砒酸N-フェナシルピリジニウムからなる溶液とを混合した。引張棒を使つて3×6インチの鋼板に厚さ1ミルのコーティングを施した。この鋼板上にマスクをおいて所定位置に締め付けた。この組合せ体を例9のようにして20秒間紫外線に曝し、次いでイソプロパノールを含む浴中に漬けると、コーティングの未照射部分が除かれてマスクの鮮鋭なネガ像が残った。

例 12

エポキシ当量210~240の多官能性芳香族グリシジルエーテルの固体物10部を、二酸化リモネン40部に対して加えた。この混合物をヘキサフルオロリン酸N-フェナシルピリジニウム1部と混合し、50℃で0.5時間攪拌して各成分についての均質な溶液を生成させた。この混合物を0.5ミルの引張棒を用いてガラス上にコーティ

次いで5%の沸騰KOH溶液中で30分間、および沸騰蒸留水中で4時間別々に試験を行なつた。これらの試験の完了時にコーティングは完全であつて劣化は認められなかつた。

上記の例は本発明の範囲内に含まれる非常に多くの硬化性組成物およびそれらの用途の中の僅か幾つかのものに限られているが、本発明は遙かに広い範囲にわたる種類の硬化性組成物とそれらの用途を包含する。当業者にはこれらの硬化性組成物にポリマー主鎖の一部として又は側鎖位置において第Ⅴa族のオニウム官能性を有するオニウムポリマーを用いることも含まれることが理解されよう。さらに、式(I)のオニウム塩は

$$-N^+ \equiv N \text{ 基を有する化合物は含まない。}$$

以下本発明の好ましい実施態様を記載する。

1. (A) 高分子状態に重合可能なエポキシ樹脂と、(B) 放射エネルギーの照射によるルイス酸触媒の放出によつて上記成分(a)を硬化させることのできる有効量の第Ⅴa族元素の感放射線性芳香族オニウム塩とを含む硬化性組成物。

2. 芳香族オニウム塩がホスフォニウム塩である第1項記載の硬化性組成物。

3. 芳香族オニウム塩がアンモニウム塩である第1項記載の組成物。

4. 芳香族オニウム塩がアルソニウム塩である第1項記載の組成物。

5. ホスフォニウム塩がフェナシルホスフォニウム塩である第2項記載の組成物。

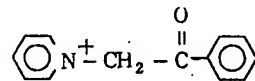
6. アンモニウム塩がフェナシルアンモニウム塩である第3項記載の組成物。

7. 芳香族オニウム塩がテトラフルオロホウ酸塩である第1項の組成物。

8. 芳香族オニウム塩がフルオロホウ酸トリフェナシルホスフォニウムである第1項の組成物。

9. 芳香族オニウム塩の錯陰イオンがヘキサフルオロリン酸塩である第1項の組成物。

10. 芳香族オニウム塩が



19. 硬化前に混合物を基板に施す16項の方法。

20. 硬化されたエポキシ樹脂を次いで熱処理する第16項の方法。

21. 有機溶媒を用いて混合物を基板に施す19項の方法。

22. 写真画像の生成のためマスクを用いる第19項の方法。

23. 第1項の組成物を有する基板からなる製造品。

24. 第23項のガラスせん維複合体。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック株式会社
代理人 (7630) 生 沼 健 二

である第7項の組成物。

11. オニウム塩がその場で生成される第1項の組成物。

12. オニウム塩の混合物をルイス酸の生成源として用いる第1項の組成物。

13. 第1項の組成物を含む印刷インク。

14. 室温で流体形状をとる第1項の組成物。

15. 自由流動性粉末の形状をとる第1項の組成物。

16. (1)エポキシ樹脂と、放射エネルギーを受けてルイス酸触媒を放出することにより混合物を硬化させることのできる有効量の第Ⅴa族元素の感放射線性芳香族オニウム塩との混合物を形成し、そして(2)上記の混合物に放射エネルギーを照射して有機物質を硬化させることを含むエポキシ樹脂のカチオン重合方法。

17. 紫外線を用いて硬化を行なう16項の方法。

18. 電子ビームを用いて硬化を行なう16項の方法。

5

10

15